

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002179418 A

(43) Date of publication of application: 26.06.02

(51) Int. Cl

C01B 31/02  
B82B 3/00  
C23C 16/26  
C23C 16/44  
G01N 13/16  
H01J 1/304  
H01J 9/02

(21) Application number: 2000379334

(22) Date of filing: 13.12.00

(71) Applicant: TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD

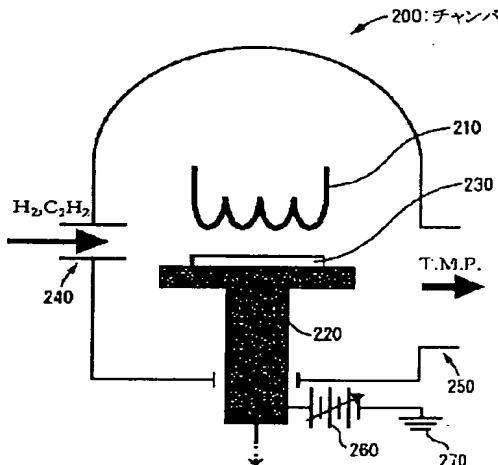
(72) Inventor: ONO TAKAHITO  
ESASHI MASAKI

(54) METHOD FOR FORMING CARBON NANOTUBE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to grow carbon nanotubes on projections on a substrate having projections.

SOLUTION: Projections are formed on a silicon or quartz substrate, and then a thin film of iron group elements such as nickel, iron and cobalt or compounds of these is deposited as a catalyst metal on the substrate. Then carbon nanotubes are grown by a hot filament chemical vapor deposition method or microwave plasma vapor phase deposition method by applying a negative voltage on the substrate. The vapor phase deposition method is carried out while heating the substrate. Thus, carbon nanotubes can be rather easily and selectively grown on the silicon projections. Or, carbon nanotubes can be grown on the top end of a commercially available silicon SPM probe instead of the substrate. By using the probe made of carbon nanotubes, the profile of a sample can be accurately observed with high resolution.



COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179418

(P2002-179418A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 01 B 31/02  
B 82 B 3/00  
C 23 C 16/26  
16/44  
G 01 N 13/16

識別記号  
101

F I  
C 01 B 31/02  
B 82 B 3/00  
C 23 C 16/26  
16/44  
G 01 N 13/16

テ-マ-コ-<sup>7</sup> (参考)  
101 F 4 G 046  
4 K 030  
A  
C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-379334(P2000-379334)

(71)出願人 899000035

株式会社 東北テクノアーチ  
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地

(22)出願日 平成12年12月13日 (2000.12.13)

(72)発明者 小野 崇人

宮城県仙台市太白区八木山香澄町10-5-301

(72)発明者 江刺 正喜

宮城県仙台市太白区八木山南1-11-9

(74)代理人 100098729

弁理士 重信 和男 (外2名)

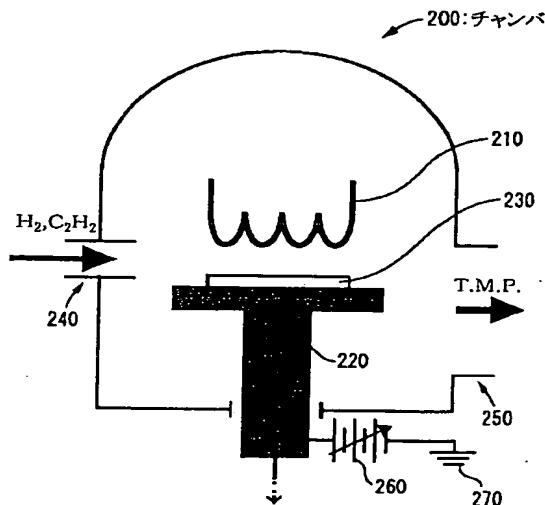
Fターム(参考) 4C046 CA01 CB01 CC06 CC09  
4K030 AA05 AA09 BA27 BB01 CA06  
CA11 DA02 KA22

(54)【発明の名称】 カーボン・ナノチューブ作成方法

(57)【要約】

【課題】 突起を有する基板に対して、突起上にカーボン・ナノチューブを成長させる方法を提供する。

【解決手段】 シリコンや石英の基板上に突起を形成し、その基板に触媒金属としてニッケル、鉄、コバルト等の鉄族元素やその化合物の薄膜を堆積する。そして熱フィラメント化学気相堆積法やマイクロ波プラズマ気相堆積法を用い、基板を負電圧として、カーボン・ナノチューブを成長させる。また、前述の気相堆積法は、基板を加熱しながら行う。これらの方法により、比較的簡便にシリコンの突起上に選択的にカーボン・ナノチューブを成長させることができる。また、基板の代わりに、市販のシリコン製SPMプローブの先端にカーボン・ナノチューブを選択的に成長させることができる。カーボン・ナノチューブのプローブを用いれば、試料の形状を高分解能で正確に観察することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボン・ナノチューブ作成方法であつて、突起を有する基板に対して、触媒金属の薄膜を生成し、気相堆積法を用いて、前記基板を乗せたステージを負電圧とするとともに、基板を加熱しながら、前記突起上にカーボン・ナノチューブを成長させることを特徴とするカーボン・ナノチューブ作成方法。

【請求項2】 請求項1記載のカーボン・ナノチューブ作成方法において、前記気相堆積法は、熱フィラメント化学気相堆積法であり、基板への加熱は、熱フィラメントの輻射を用いて行うことを特徴とするカーボン・ナノチューブ作成方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載のカーボン・ナノチューブ作成方法において、前記基板は絶縁物の基板であり、該基板の突起にはシリコン膜が生成されており、前記触媒金属の薄膜は、前記シリコン膜上に生成することを特徴とするカーボン・ナノチューブ作成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のカーボン・ナノチューブ作成方法を用いて作成されたカーボン・ナノチューブを突起上に有する電子放出源構造。

【請求項5】 請求項3記載のカーボン・ナノチューブ作成方法を用いて作成されたカーボン・ナノチューブを突起上に有する電子放出源構造と、前記電子放出源を選択する配線とを備えることを特徴とするフィールド・エミッション・ディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボン・ナノチューブ(CNT)の作成方法に関し、特に走査型プローブ顕微鏡(SPM)のプローブ(探針)やフィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)等の電子放出源に適したカーボン・ナノチューブ作成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カーボン・ナノチューブ(CNT)とは、炭素原子からなるチューブ状のナノ構造体であり、導電性を有し、電子放出しやすい性質を有している。このカーボン・ナノチューブは、発見以来、数々の特性に関して研究がなされ、その特異な性質が次々と明らかになってきた。なかでもとりわけ注目を集めているのが、その特異な形態と優れた機械的性質である。カーボン・ナノチューブはその名の通り、グラファイトを形成するカーボン層の1枚であるグラフェンが一層あるいは複数重ねた同心円状の円筒構造を持っている。その形状は、直径が数nmから数十nmであるのに対し、継続方向は数μmから数十μmもある高アスペクト比の構造である。このような構造のため、その先端に電界が集中しやすく、電子放出源として注目を集めている。このカーボン・ナノチューブの応用として、電界電子放出用の探

針、フィールド・エミッション・ディスプレイや蛍光表示装置、電子顕微鏡等の各種分析装置等があり、電界放射エミッタ等の真空エレクトロニクスへの応用が期待されている。また、このチューブはほぼ完全にグラファイト化しており、強靭な(ダイアモンドの結合よりも強い)グラファイトの面内結合の性質が色濃く現れているため、カーボン・ナノチューブの機械的強度は大変優れている。

【0003】 このようなカーボン・ナノチューブのユニークな特性をさまざまなデバイスに応用するため、活発に研究開発が行われている。これらのデバイスでは所望の場所に任意のカーボン・ナノチューブを成長させることが要求される。その1つとして走査型プローブ顕微鏡(SPM)の探針への応用があげられる。走査型プローブ顕微鏡は、鋭い探針を試料表面に沿って走査し、表面のトポグラフィーや探針表面間のさまざまな相互作用を画像化・観察する顕微鏡である。近年、走査型プローブ顕微鏡の探針(プローブ)としてカーボン・ナノチューブは理想的な材料として期待されている。このカーボン・ナノチューブを先端に持つ探針は、先端の曲率半径が変わらず高分解能を維持できる。しなやかであるため生体試料等の柔らかい試料の計測にも適している。さらに、段差などで探針に異常な応力がかかってもその歪みをよく吸収する。しかしながら、今のところこのようなSPM探針はカーボン・ナノチューブをあらかじめ別の場所で成長させておき、これを何らかの方法で探針の末端に接着させるという手法をとるもののがほとんどである。このような手法ではその製作には高い技能が要求され、一部の熟練者による少数の製作にとどまるなど生産性に大きな問題がある。また、最近報告されているSPM探針先端へのカーボン・ナノチューブの選択成長も、成長触媒の堆積方法が特殊であるなどの問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、基板上にカーボン・ナノチューブを選択的に成長させる方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、カーボン・ナノチューブ作成方法であつて、突起を有する基板に対して、触媒金属の薄膜を生成し、気相堆積法を用いて、前記基板を乗せたステージを負電圧とするとともに、基板を加熱しながら、前記突起上にカーボン・ナノチューブを成長させる。これにより、比較的簡便に基板の突起上に選択的にカーボン・ナノチューブを成長させることができる。前記気相堆積法は、熱フィラメント化学気相堆積法であり、基板への加熱は、熱フィラメントの輻射を用いて行うこともできる。前記基板は絶縁物の基板であり、該基板の突起上にはシリコン膜が生成されており、前記触媒金属の薄膜は、前記シリコン膜上に生成する。上記の方法を用いて

作成されたカーボン・ナノチューブを基板の突起上に有する電子放出源構造も本発明である。この電子放出源構造を走査型プローブ顕微鏡(SPM)に用いることにより、試料の形状を高分解能で正確に観察することができる。また、上記の方法を用いて作成されたカーボン・ナノチューブを突起上に有する電子放出源構造と、前記電子放出源を選択する配線とを備えたフィールド・エミッション・ディスプレイも本発明である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を、図面を参照して詳細に説明する。本発明の発明者はまず、触媒金属のドット上でのカーボン・ナノチューブの成長状態を観察し、その後カーボン・ナノチューブの成長機構には電場が大きく影響しているという知見をもとに、比較的簡便な方法により、突起の先端にカーボン・ナノチューブを選択的に成長させる技術を開発した。

【0007】<カーボン・ナノチューブの電界誘起成長>カーボン・ナノチューブの成長にはその成長を促進する成長触媒が必要となる。これにはNiやCo, Feなど鉄族元素やその化合物が用いられる。これをあらかじめ半導体リソグラフィー技術を応用してパターンニングしておくことにより、カーボン・ナノチューブを選択的に成長させることができる。しかし、この方法を用いる場合、単一のカーボン・ナノチューブを成長させるには電子線描画法などを用いなければならなくなる。さらにパターンが小さくなるとカーボン・ナノチューブの成長の割合が下がる。そこで、より簡便で効率のよい成長法を開発するため、本発明の発明者は現在研究がなされているカーボン・ナノチューブの成長モデルのうちの齋藤らの疑似液体モデル(Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita and T. Hayashi: Chem. Phys. Lett. 204, 277(1993))に注目した。図1は、そのカーボン・ナノチューブの成長モデルを示した図である。図1は、等電位面130で示した電界中において、炭素イオン121~123を集めて成長を続けているカーボン・ナノチューブ110を示している。図1(a)では、カーボン・ナノチューブ110の成長中、チューブ110の先端は疑似液体状態になっている。ナノチューブ110は、静電引力により表面が引き伸ばされていき、図1(b)のように電界方向に成長している。ナノチューブ110先端に電界が集中し、炭素イオン121~123や分極された中性炭素原子がその先端に吸引・堆積する。このようにしてナノチューブ110は電界方向に成長してゆく。後述するように、本発明ではあらかじめ基板に突起を形成しておけば、そこに電界が集中し、この強電界によってカーボン・ナノチューブが選択的に成長するのではないかと考えて、その先端での単一カーボン・ナノチューブの成長をおこなっている。

【0008】<熱フィラメント化学気相堆積法装置>図2は、カーボン・ナノチューブを選択成長させるために

用いた熱フィラメント化学気相堆積法(HF-CVD)装置の概略を示した図である。従来からカーボン・ナノチューブの選択成長法として、アーク放電法やレーザアブレション法等があるが、基板表面への成長には適していない。また、プラズマによる成長法では装置が複雑になる。そこで、図2に示すような熱フィラメントHF-CVD装置を作製してカーボン・ナノチューブの成長を行った。図2において、カーボン・ナノチューブを成長させるチャンバー200は、外部からガスを注入する注入口240、ガスを排出する排出口250と、内部には熱フィラメント210と上下に移動可能なステージ220を備えている。このステージ220の上には、カーボン・ナノチューブを成長させる対象である基板230が乗っており、ステージ220には、電圧が可変な直流電源260が接続されている。図2に示した構成の装置において、原料ガスが、ガス注入口240よりチャンバー200に導入され、高温に熱せられた熱フィラメント210で分解・活性化されて活性種となる。これがフィラメント210近傍に配置した基板230に供給される。フィラメントからの熱により基板230は熱せられている。基板230にはあらかじめ触媒金属であるニッケルを堆積させている。この基板230のニッケルと活性種が反応しカーボン・ナノチューブが成長する。

## 【0009】

【実施例】<SPMプローブ>以下に示す実施例のプローブでは、とくに記述がない場合、上述の熱フィラメント化学気相堆積法装置を用いて、以下に説明する条件で行っている。原料ガスには水素ガス(H<sub>2</sub>)とアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を用いている。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を3Pa導入し、その後H<sub>2</sub>を導入して合計30Paとした。熱フィラメント210はφ0.6mmの線を用いた。この熱フィラメント210を通電加熱し、チャンバー200の外部から放射温度計で温度を計測し、1900°Cに保った。ステージ220は上下方向に移動可能で、成長時には基板230が熱フィラメント210から5mm程度の位置に来るようステージ220の位置を調整した。基板230として市販のシリコン製SPMプローブを用いた。これらにはあらかじめスパッタによりニッケルを1nm程度堆積させておいた。カーボン・ナノチューブの成長時間はおよそ15分とした。

【0010】図3はシリコン基板の突起として市販のSPMプローブを用いて、カーボン・ナノチューブを成長させた過程を示した図である。図3に示すように市販のシリコン製SPMプローブ612を用意し(図3(a))、そのSPMプローブ612にスパッタで探針のある面全体にニッケル614をおよそ5nm程度堆積させる(図3(b))。これを基板とし、図2に示したHF-CVD装置を用い、ステージに電圧をかけて処理を行うと、先端よりカーボン・ナノチューブ616が成長する(図3(c))。なお、電圧が可変な電源660

を用いてステージに電圧をかけてるので、基板にかかる電圧の設定ができる。そこでステージにかける電圧を300V, 0V, -300VにしてのHF-CVDを試\*

ステージのバイアス	300V	0V	-300V
カーボン・ナノチューブの状態	成長しない	チップ上の全ての場所において成長する	チップの頂点において成長する

【0011】このように、ステージに負の電位を与えたとき、基板の先端にカーボン・ナノチューブが成長することがわかる。図4は電界中でそのカーボン・ナノチューブ730の成長する様子を示した図である。HF-CVD装置内には炭素イオン721～725や分極された中性炭素原子が存在している。図4(a)のように、等電位面740に示すような電界中においてニッケルでコーティングされたSPMプローブ710の突起している部分には電界が集中する。これによりSPMプローブ710先端に炭素イオン721, 722や分極された中性炭素原子が引き寄せられる。そして図4(b)のように静電引力により電界方向にニッケル表面が引き延ばされる効果とともに、さらにカーボン・ナノチューブ730に炭素イオン等が引き寄せられカーボン・ナノチューブ730の成長を促進する。図5(a)はニッケルでコーティングされたSPMプローブ710上で300nmに成長したカーボン・ナノチューブである。しかしながら、プローブの先端形状が欠けて平らである場合では、図5(b)のようにニッケルでコーティングされたSPMプローブ710の先端から多数のカーボン・ナノチューブが成長してしまう。これは電界の集中がSPMプローブの先端の一点ではなく、先端の面の縁全体に起つたため、その縁から複数本のカーボン・ナノチューブが成長したものと考えられる。また、バイアス電圧をかけない場合、図6に示すようにプローブ全体に成長してしまう。これはフィラメントからの熱電子によってある程度のバイアスはかかったが、電界がプローブの先端に十分に集中しなかつたためカーボン・ナノチューブがプローブ全体に成長したと考えられる。

【0012】以上のように得られた図5(a)のようなプローブを使ったSPMで、SiC上に電子ビームリソグラフィーを用いて作製した直径およそ50nm、75nm周期のドットが規則正しく配列している基板を観察した。測定はタッピングモードにて行った。なお、プローブのカーボン・ナノチューブは直径50nm、長さ400nmである。図7は比較のためにカーボン・ナノチューブのプローブと通常のプローブを用いて計測した、測定イメージである。図7(a)はカーボン・ナノチューブのプローブを用いたSPMの画像、図7(b)は市販の通常のプローブを用いた画像である。図7(a), (b)を見てもわかるように、カーボン・ナノチューブを持つプローブでは比較的試料の形状を正確に表しているのに対し、通常のプローブでは探針形状の非

\* みた。その結果を以下の表1に示す。

【表1】

対称性を反映した画像になっている。また、カーボン・ナノチューブのプローブを用いた場合の方がドットは小さく見える。これもカーボン・ナノチューブのプローブがより正確に表面をトレースしており、通常のプローブではドットとドットの間の底面までプローブが届いていないと考えられる。

【0013】<FEDの電子放出源>フィールド・エミッショ・ディスプレイ(FED)の画素を発光させる等のための電子放出源(冷陰極)としてカーボン・ナノチューブを用いる例を述べる。図8は本発明の作成方法により電子放出源を作成する過程を示している。図8(i)～(vi)の順を追って説明する。まず、ガラス基板810を用意し(図8(i))、エッチング等で基板810に突起を作り(図8(ii))。ガラス基板810の突起部分を電極とするためのシリコン膜820を生成する(図8(iii))。スバッタにより突起上にカーボン・ナノチューブを生成するための触媒となるニッケル840の膜、シリコンに通電するための金属配線830を作成する(図8(iv))。次に、基板810全面を絶縁膜850で覆い、突起の部分と金属配線830上にエッチングで穴を開ける(図8(v))。金属配線830に通電できるように、金属配線830上の穴より金属配線862を設け、突起の周辺には金属配線864を設ける(図8(vi))。最後に前述の実施例と同じく、例えばHF-CVDによって突起上にカーボン・ナノチューブを成長させる。図9は、上述の過程を経て作成された、FEDに用いるための格子状に並べられている電子放出源の横方向から見た断面の模式図である。

図9(a)のように並べて配置されている電子放出源の1つを拡大して表示したものを図9(b)として示しておき、突起上には成長したカーボン・ナノチューブ870がある。配線830および配線864で、電子を放出する電子放出源を選択することができる。このカーボン・ナノチューブ870を用いた電子放出源の性能は非常に高く、低電界で高い電流密度の電子放出が得られ、寿命も長い。

【0014】(他の実施例等) 上述の2つの実施例では原料ガスには水素ガス(H<sub>2</sub>)をベースにして、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を用いたが、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)やメタン(CH<sub>4</sub>)を用いることもできる。例えば、H<sub>2</sub>をベースにCH<sub>4</sub>を1%添加したものは5×10<sup>4</sup>Paでカーボン・ナノチューブが成長することを確認した。しかし、この条件よりも上述のC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を原料ガスとし

て用いた方が、直線的かつ高密度にカーボン・ナノチューブが成長する。また、気相堆積法として熱フィラメント化学気相堆積法を用いているが、他の、例えば、マイクロ波プラズマ気相堆積法を用いてもよい。上述の熱フィラメント化学気相堆積法を用いた実施例では、基板への加熱を熱フィラメントからの輻射で行っているが、例えば、ヒータを用いて基板を直接的に熱することもできる。なお、カーボン・ナノチューブの径は、あらかじめ形成した突起先端の径および触媒金属となる薄膜の厚さによって制御することが可能である。

## 【0015】

【発明の効果】本発明では、上述したように、基板の突起部の形状を利用し、そこにかかる電界を操作することによって、比較的簡便な手法により基板の突起上にカーボン・ナノチューブを選択的に成長させることができ。これにより、シリコンの突起上に選択的にカーボン・ナノチューブを成長させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】カーボン・ナノチューブの成長モデルの1つを示した図である。

【図2】カーボン・ナノチューブの選択成長をさせるための熱フィラメントCVD装置の概略を示した図である。

【図3】市販のSPMプローブを用いてカーボン・ナノチューブを成長させた過程を示した図である。

【図4】電界中でカーボン・ナノチューブが成長する様子を示した図である。

【図5】SPMプローブ上で成長したカーボン・ナノチューブの画像を示す図である。

【図6】SPMプローブ上で成長したカーボン・ナノチューブの画像を示す図である。

【図7】比較のためにカーボン・ナノチューブのプローブと通常のプローブを用いて計測した、測定イメージ

を示す図である。

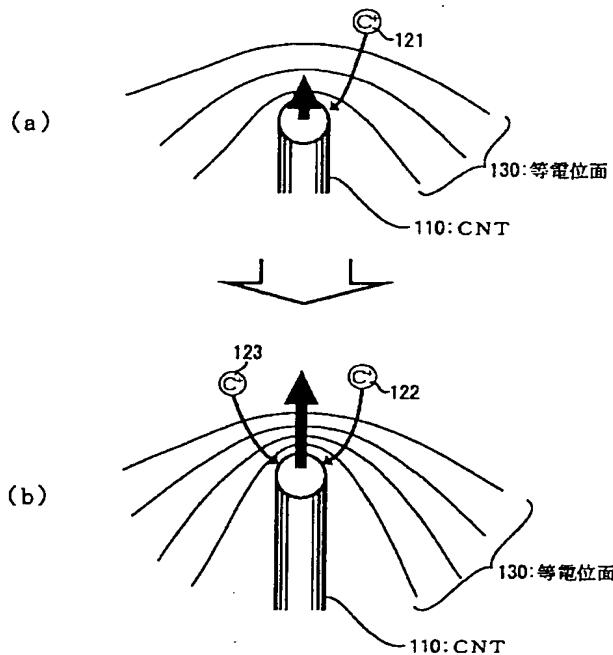
【図8】本発明の作成方法により電子放出源を作成する過程を示した図である。

【図9】格子状に並べられている電子放出源の横方向から見た断面の模式図を示した図である。

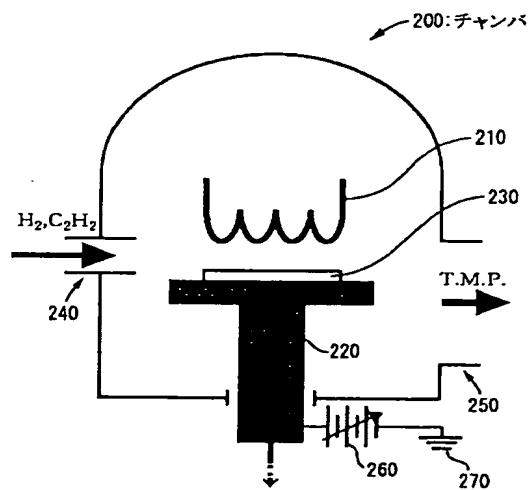
## 【符号の説明】

110	カーボン・ナノチューブ
121～123	炭素イオン
130	等電位面
10 200	チャンバ
210	熱フィラメント
220	ステージ
230	基板
240	ガス注入口
250	ガス排出口
260	電源
270	アース
612	市販のシリコン製SPMプローブ
614	ニッケル
20 616	カーボン・ナノチューブ
660	電源
670	アース
710	SPMプローブ
721～725	炭素イオン
730	カーボン・ナノチューブ
740	等電位面
810	ガラス基板
820	シリコン膜
830	金属配線
30 840	ニッケル
850	絶縁膜
862, 864	金属配線
870	カーボン・ナノチューブ

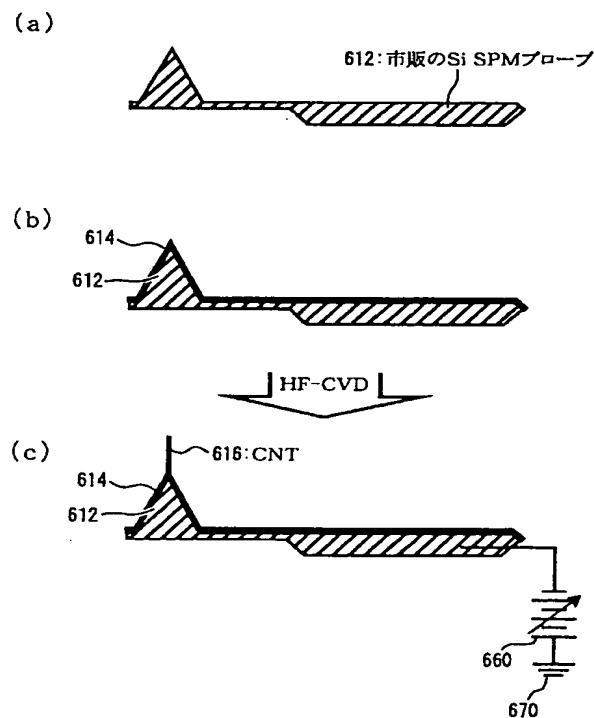
【図1】



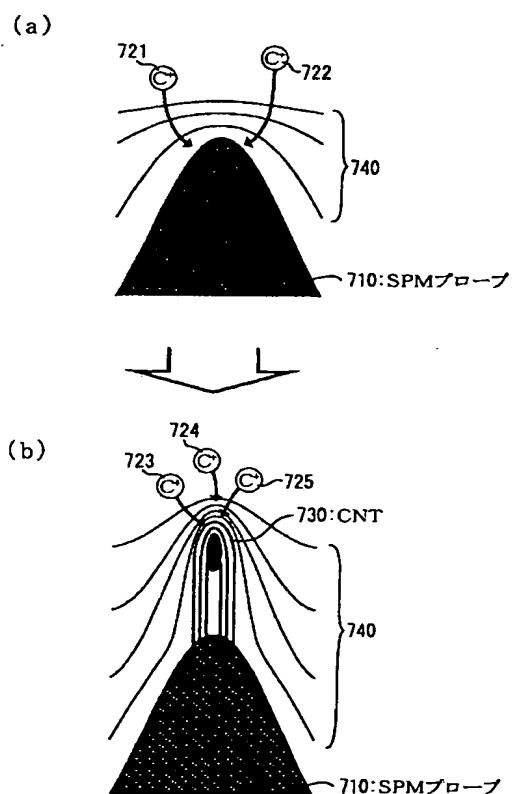
【図2】



【図3】



【図4】



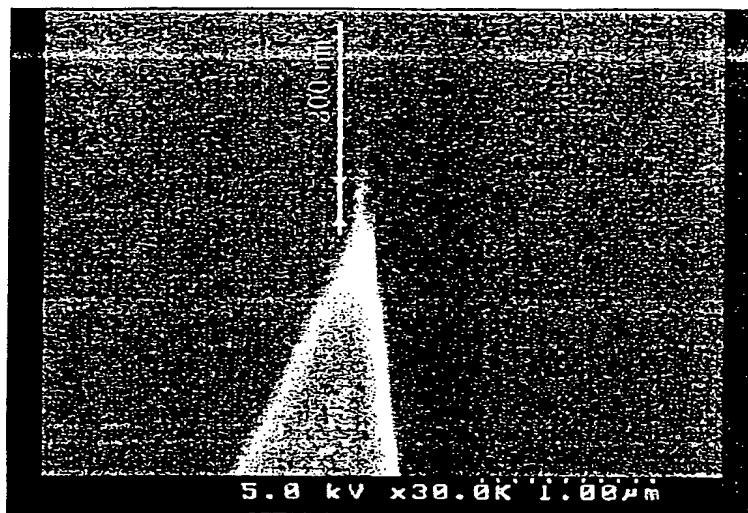
BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2002-179418

【図5】

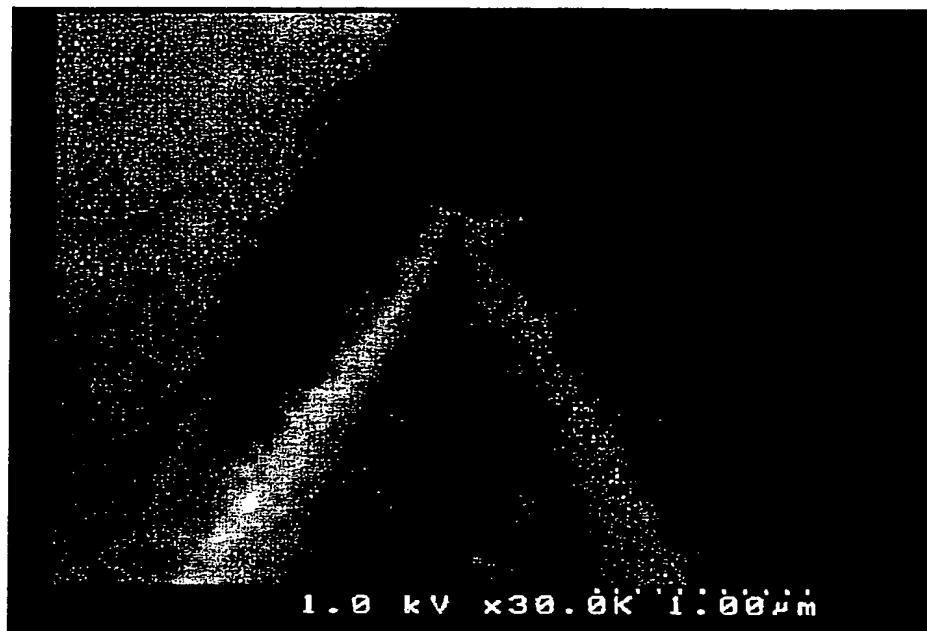
(a)



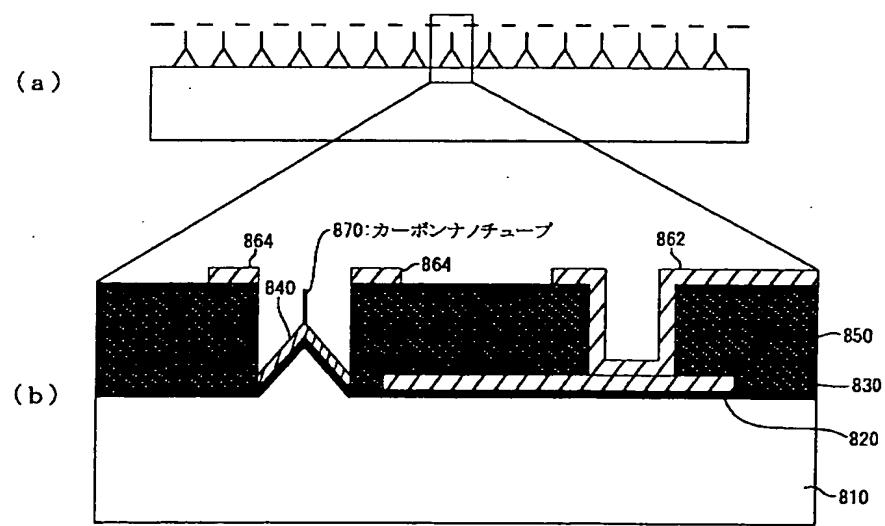
(b)



【図6】

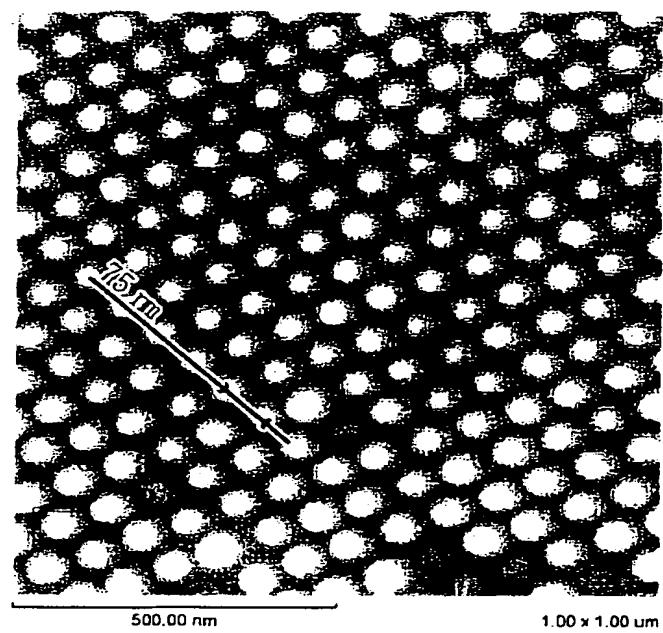


【図9】

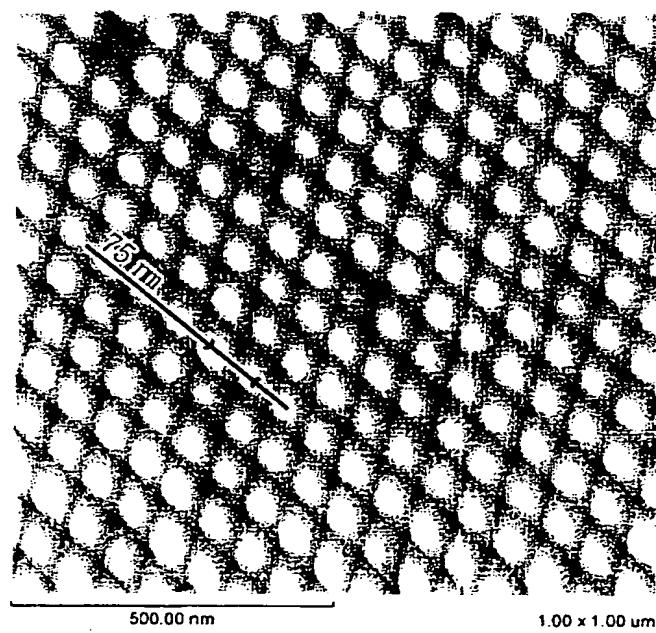


【図7】

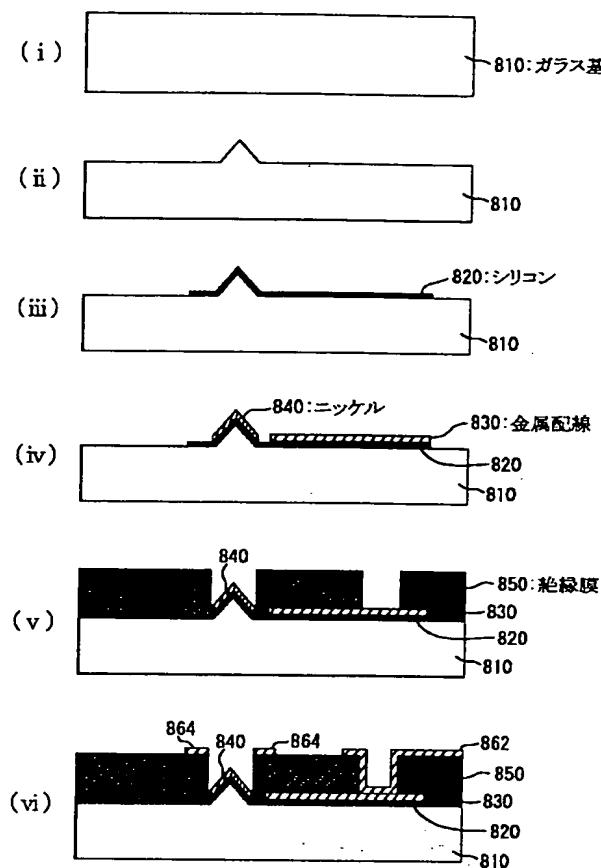
(a)



(b)



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H 01 J 1/304  
9/02

識別記号

F I  
H 01 J 9/02  
1/30

テーマコード(参考)

B  
F